

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-212305

(P2000-212305A)

(43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51)IntCl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 8 J 5/22

C E R

C 0 8 J 5/22

C E R

4 F 0 7 1

G 0 1 N 27/333

H 0 1 M 8/02

P

5 H 0 2 6

// H 0 1 M 8/02

G 0 1 N 27/30

3 3 1 A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平11-11705

(22)出願日

平成11年1月20日(1999.1.20)

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 有村 智朗

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74)代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

Fターム(参考) 4F071 AA22X AA32X AA35X AA39X

AA67X AH02 FA01 FA05

FB02 FC01 FD02

5H026 AA06 BB00 BB03 BB04 BB08

BB10 CX05 HH05 HH08

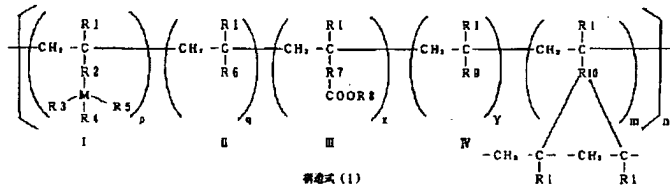
(54)【発明の名称】 イオン交換膜及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

向型イオン交換膜及びその製造方法を提供する。

【課題】 大きいイオン導電性を安定して示す新規な配

【解決手段】 次の構造式(1)



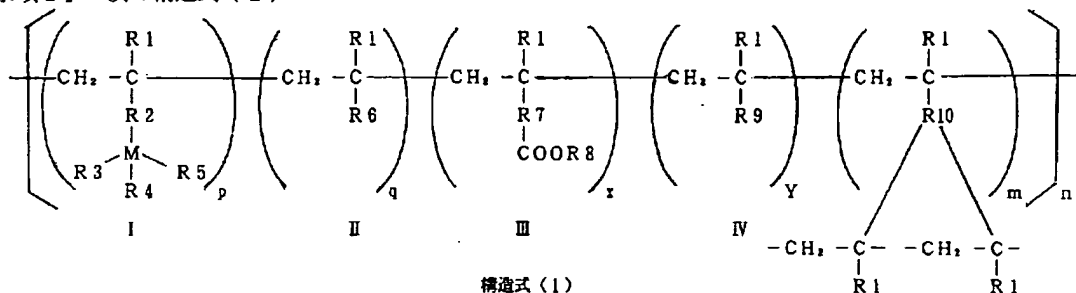
構造式(1)

(式中、R1は水素、脂肪族誘導体基又は芳香族環誘導体基、Mは1~4価の金属、R2は脂肪族誘導体基、芳香族環誘導体基又は存在しない場合も許容でき、R3~R5は脂肪族誘導体基又は芳香族環誘導体基、R6は芳香族環誘導体基、R7は脂肪族誘導体基、芳香族環誘導体基又は存在しない場合も許容でき、R8は水素又は脂肪族誘導体基、R9は酸性部位を有する脂肪族誘導体基

または芳香族環誘導体基、R10は架橋基を3個有している脂肪族環基又は芳香族環基、p=1~350、q=1~500、x=1~600、y=1~300、m=1~200及びn=10~10000を示す)で表される含金属モノマーIと芳香族誘導体モノマーIIとカルボン酸誘導体モノマーIIIと強酸基含有モノマーIVとから成る化学結合主鎖が架橋されたイオン交換樹脂から成る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の構造式(1)



(式中、R1は水素、脂肪族誘導体基又は芳香族環誘導体基、Mは1～4価の金属、R2は脂肪族誘導体基、芳香族環誘導体基又は存在しない場合も許容でき、R3～R5は脂肪族誘導体基又は芳香族環誘導体基、R6は芳香族環誘導体基、R7は脂肪族誘導体基、芳香族環誘導体基又は存在しない場合も許容でき、R8は水素又は脂肪族誘導体基、R9は酸性部位を有する脂肪族誘導体基又は芳香族環誘導体基、R10は架橋基を3個有している脂肪族環基又は芳香族環基、p=1～350、q=1～500、x=1～600、y=1～300、m=1～200及びn=10～10000を示す)で表される含金属モノマーIと芳香族誘導体モノマーIIとカルボン酸誘導体モノマーIIIと強酸基含有モノマーIVとから成る化学結合主鎖が架橋されたイオン交換樹脂から成ることを特徴とするイオン交換膜。

【請求項2】 請求項1記載のイオン交換膜において、Mは4価の金属であり、イオン交換樹脂は、化学結合主鎖間を、架橋基が3個存在する架橋剤を用いて架橋された構造を有することを特徴とするイオン交換膜。

【請求項3】 請求項1又は2記載のイオン交換膜において、R1は水素又は脂肪族誘導体基、Mはけい素、R2は脂肪族誘導体基又は存在しない場合を許容することができ、R7は存在しないかあるいは脂肪族誘導体基、R9がスルホン酸基を有する脂肪族誘導体又は芳香族誘導体基であることを特徴とするイオン交換膜。

【請求項4】 請求項1又は2記載のイオン交換膜において、R1が水素、Mがけい素、R2は存在せず、R3～R5が酸素を含有する炭素数1～10までの脂肪族誘導体基又は炭素数1～12までの脂肪族アルコキシド、R6はスチレン誘導体、R7は存在せず、R8が水素又はアクリル酸誘導体基、R9がアクリルアミドセスルホン酸誘導体基、R10が芳香族ヘテロ環誘導体であることを特徴とするイオン交換膜。

【請求項5】 請求項1～4いずれかの項記載のイオン交換膜において、モノマーIはジメチルエトキシビニルシラン、モノマーIIはスチレン、モノマーIIIはアクリル酸、モノマーIVは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から成る共重合主鎖が、架橋剤であるシアヌル酸トリアリルによって架橋されたイオン交換樹脂※50

※脂からなることを特徴とするイオン交換膜。

【請求項6】 請求項1～5いずれかの項記載のイオン交換膜を製造するにあたり、モル比にしてモノマーIが0.4～1.2に対して、モノマーIIが0.2～1.0、モノマーIIIが0.3～1.3、モノマーIVが0.01～8.5、架橋剤が0.001～4.0の範囲で混合して共重合反応を行い、イオン交換樹脂溶液を得る工程を含むことを特徴とするイオン交換膜の製造方法。

【請求項7】 請求項6記載のイオン交換膜の製造方法において、共重合反応における各モノマー仕込み濃度を、溶媒の容量に対する値として、モノマーIが10mg/ml～12g/ml、モノマーIIが1mg/ml～5g/ml、モノマーIIIが6mg/ml～8g/ml、モノマーIVが0.2mg/ml～7g/ml、架橋剤が0.05mg/ml～2g/mlの範囲として共重合反応を行うことを特徴とするイオン交換膜の製造方法。

【請求項8】 請求項6又は7記載のイオン交換膜の製造方法において、モノマーI及びII及び架橋剤から成る疎水性化合物の全重量に対して、0.05～23重量%の疎水性重合開始剤と、モノマーIII及びIVから成る親水性化合物の全重量に対して0.01～18重量%の親水性重合開始剤とから成る疎水・親水混合重合開始剤を添加することを特徴とするイオン交換膜の製造方法。

【請求項9】 請求項6～8いずれかの項記載のイオン交換膜の製造方法において、共重合反応における溶媒として、水1部に対して、非プロトン性溶媒を0.1部～30部までの容積比になるように調製した混合溶媒を用いることを特徴とするイオン交換膜の製造方法。

【請求項10】 請求項1～9いずれかの項記載のイオン交換膜の製造方法において、更に、2センチボイズ～60000センチボイズの粘度に調整したイオン交換樹脂溶液を基材上に流延し、基材上の温度分布における最高温度と最低温度との差が30℃以内で樹脂溶液を乾燥することにより製膜することを特徴とするイオン交換膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はイオン交換膜及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、パーフルオロアルキルスルホン酸膜が、固体高分子型燃料電池や電気化学センサーに用いられる高分子固体イオン導伝体として使用されている。かかるパーフルオロスルホン酸膜の構造は、図1に示すようにパーフルオロアルキル主鎖から延びる側鎖の先端にイオン交換基であるスルホン酸基が結合しているものであり、フッ素原子が有する疎水性とスルホン酸基が有する親水性との両作用により、マクロ的には図2に示すように疎水相中に球状の親水相が形成され、親水相同士は連結管によりつながっているクラスター構造を呈している。

【0003】この親水相中のスルホン酸基上を水素イオンが伝導することにより、当該膜は高分子としては比較的大きいイオン伝導性を発現することが可能であり、この性質により、固体高分子型燃料電池や電気化学センサーあるいはフラットパネル用のイオン伝導膜として用いられている。

【0004】しかしながら、パーフルオロスルホン酸膜は、未だ電気抵抗が大きいために、固体高分子型燃料電池等のシステム中に組み込んだ場合の電気エネルギーの損失が大きいことが問題である。

【0005】また、パーフルオロスルホン酸膜中に含まれるスルホン酸基数の密度をより増大させるために、このパーフルオロスルホン酸膜に、スルホン酸基を有する別種類のイオン交換樹脂を混合することが提案されている。しかし、膜中に混合された別種類のイオン交換樹脂のスルホン酸基等のイオン交換基は、不規則な方向を向いており、またイオン交換基間の距離が大きいためにイオン伝導の速度が遅くなっている。

*【0006】さらに、このような方法では、例えば固体高分子型燃料電池等のシステム中で正負電極間におけるイオン伝導膜として用いられた場合、発生する電場の作用により、混合されたイオン交換樹脂が片側の電極側に泳動してしまい、電池により発電を行っている途中での膜のイオン伝導性が低下することが問題となっている。

【0007】また、直接メタノール型燃料電池用のイオン伝導膜として用いた場合、メタノールがアノードからカソード側に浸透してしまい、カソード側での還元反応を妨害するので、発電効率を低下させてしまうという問題もあった。

【0008】

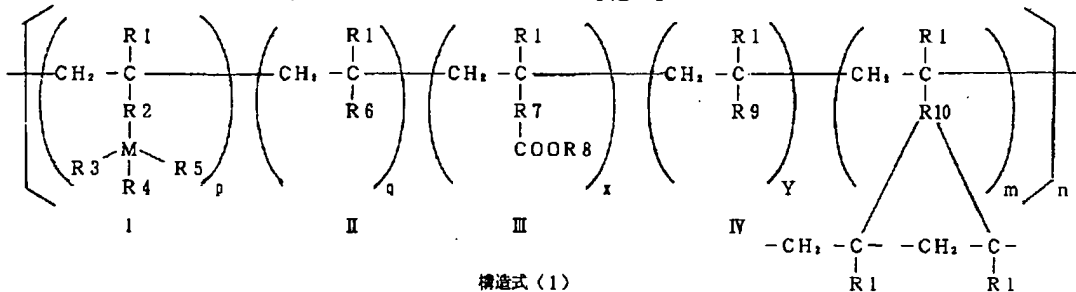
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の問題点を解決し、大きいイオン導電性を安定して示す新規な配向型イオン交換膜及びその製造方法を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため研究した結果、従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜中に他のイオン交換樹脂を混合するのではなく、膜を形成する高分子体の新規な分子設計を行うことによって、イオン交換基相互間の距離が小さく且つイオン交換基自身が配向したマクロ構造を有する新たなイオン伝導高分子を得ることにより、パーフルオロアルキルスルホン酸膜が示すイオン伝導性よりも大きいイオン伝導性を安定して示す配向型イオン交換膜を得ることを見出し、本発明に到達した。

【0010】請求項1記載のイオン交換膜は、次の構造式(1)

*30 【化2】



構造式(1)

(式中、R1は水素、脂肪族誘導体基又は芳香族環誘導体基、Mは1~4個の金属、R2は脂肪族誘導体基、芳香族環誘導体基又は存在しない場合も許容でき、R3~R5は脂肪族誘導体基又は芳香族環誘導体基、R6は芳香族環誘導体基、R7は脂肪族誘導体基、芳香族環誘導体基又は存在しない場合も許容でき、R8は水素又は脂肪族誘導体基、R9は酸性部位を有する脂肪族誘導体基又は芳香族環誘導体基、R10は架橋基を3個有している脂肪族環基又は芳香族環基、p=1~350、q=1~500、x=1~600、y=1~300、m=1~200及びn=10~10000を示す)で表される含※50

40※金属モノマーIと芳香族誘導体モノマーIIとカルボン酸誘導体モノマーIIIと強酸基含有モノマーIVとから成る化学結合主鎖が架橋されたイオン交換樹脂から成ることを特徴とする。

【0011】請求項2記載のイオン交換膜は、請求項1項記載のイオン交換膜において、Mは4個の金属であり、イオン交換樹脂は、化学結合主鎖間を、架橋基が3個存在する架橋剤を用いて架橋された構造を有することを特徴とする。

【0012】請求項3記載のイオン交換膜は、請求項1又は2記載のイオン交換膜において、R1は水素又は脂

脂肪誘導体基、Mはけい素、R2は脂肪族誘導体基又は存在しない場合を許容することができ、R7は存在しないかあるいは脂肪族誘導体基、R9がスルホン酸基を有する脂肪族誘導体又は芳香族誘導体基であることを特徴とする。

【0013】請求項4記載のイオン交換膜は、請求項1又は2記載のイオン交換膜において、モノマーIはジメチルエトキシビニルシラン、モノマーIIはスチレン、モノマーIIIはアクリル酸、モノマーIVは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から成る共重合主鎖が、架橋剤であるシアヌル酸トリアリルによって架橋されたイオン交換樹脂からなることを特徴とする。

【0014】請求項5記載のイオン交換膜は、請求項1～4いずれかの項記載のイオン交換膜において、モノマーIはジメチルエトキシビニルシラン、モノマーIIはスチレン、モノマーIIIはアクリル酸、モノマーIVは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から成る共重合主鎖が、架橋剤であるシアヌル酸トリアリルによって架橋されたイオン交換樹脂からなることを特徴とする。

【0015】請求項6記載のイオン交換膜の製造方法は、請求項1～5いずれかの項記載のイオン交換膜を製造するにあたり、モル比にしてモノマーIが0.4～1.2に対して、モノマーIIが0.2～1.0、モノマーIIIが0.3～1.3、モノマーIVが0.01～8.5、架橋剤が0.001～4.0の範囲で混合して共重合反応を行い、イオン交換樹脂溶液を得る工程を含むことを特徴とする。

【0016】請求項7記載のイオン交換膜の製造方法は、請求項6記載のイオン交換膜の製造方法において、共重合反応における各モノマー濃度を、溶媒の容量に対*

*する値(それぞれのモノマー重量(mg)を反応溶媒の総体積(ml)で除した値)として、モノマーIが10mg/ml～12g/ml、モノマーIIが1mg/ml～5g/ml、モノマーIIIが6mg/ml～8g/ml、モノマーIVが0.2mg/ml～7g/ml、架橋剤が0.05mg/ml～2g/mlの範囲として共重合反応を行うことを特徴とする。

【0017】請求項8記載のイオン交換膜の製造方法は、請求項6又は7記載のイオン交換膜に製造方法において、モノマーI及びII及び架橋剤から成る疎水性化合物の全重量に対して、0.05～23重量%の疎水性重合開始剤と、モノマーIII及びIVから成る親水性化合物の全重量に対して0.01～18重量%の親水性重合開始剤とから成る疎水・親水混合重合開始剤を添加することを特徴とする。

【0018】請求項9記載のイオン交換膜の製造方法は、請求項6～8いずれかの項記載のイオン交換膜の製造方法において、共重合反応における溶媒として、水1部に対して、非プロトン性溶媒を0.1部～3.0部までの容積比になるように調製した混合溶媒を用いることを特徴とする。

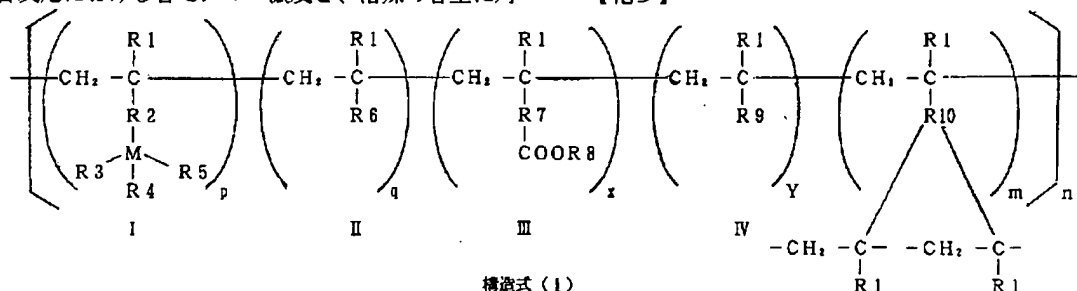
【0019】請求項10記載のイオン交換膜の製造方法は、請求項1～9いずれかの項記載のイオン交換膜の製造方法において、更に、2センチボイズ～60000センチボイズの粘度に調整したイオン交換樹脂溶液を基材上に流延し、基材上の温度分布における最高温度と最低温度との差が30℃以内で樹脂溶液を乾燥することにより製膜することを特徴とする。

【発明の実施の形態】

【0020】本発明のイオン交換膜は、次の構造式

(1)

【化3】



(式中、R1は水素、脂肪族誘導体基又は芳香族環誘導体基、Mは1～4価の金属、R2は脂肪族誘導体基、芳香族環誘導体基又は存在しない場合も許容でき、R3～R5は脂肪族誘導体基又は芳香族環誘導体基、R6は芳香族環誘導体基、R7は脂肪族誘導体基、芳香族環誘導体基又は存在しない場合も許容でき、R8は水素又は脂肪族誘導体基、R9は酸性部位を有する脂肪族誘導体基又は芳香族環誘導体基、R10は架橋基を3個有している脂肪族環基又は芳香族環基、p=1～350、q=1～500、x=1～600、y=1～300、m=1～※50

※200及びn=10～10000を示す)で表される含金属モノマーIと芳香族誘導体モノマーIIとカルボン酸誘導体モノマーIIIと強酸基含有モノマーIVとから成る化学結合主鎖が架橋されたイオン交換樹脂から成る。

【0021】上記式【化3】のモノマー中、R1は水素、または脂肪族誘導体基、又は芳香族環誘導体であり、例えば脂肪族鎖誘導体基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブトキシ基、フルオロ基、クロロ基、ブロム基、ヨード基、アセトアミド基、ヒドロキシ

ル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、メチルチオール基、アミノメチル基、シクロヘキシル基、モルホリニル基、ピペリジニル基、ピロリジニル基、芳香族環誘導体基としては、ベンジル基、ジメチルベンジル基、アセトフェニル基、ピリジニル基、ピラニル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、インデニル基、トリアゾリル基、チアゾリル基、ナフチル基、チオナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基、カルバゾイル基、イソキノリニル基等を用いることができる。

【0022】モノマーIは、含金属系モノマーであり、疎水性を有している。この疎水性によってメタノールの浸透を防御することができる。モノマーIにおいて、Mは1価から4価の金属であり、好ましくは元素周期表のIVa族に含まれるけい素、ゲルマニウム、すず、鉛等である。R2は脂肪族誘導体基、芳香族環誘導体基又は、存在しない場合も許容できる。R3からR5は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等のアルキル基や、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの脂肪族エーテル基等の脂肪族誘導体基、あるいはフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基などのフェニル基誘導体基やピリジン、フラン、チアゾール等のヘテロ芳香族基等の芳香族環誘導体基を選択することができ、全てが同一でも、また2つが同一で1つが異なっても、全て別々でもよい。このようなモノマーとしてはジメチルエトキシビニルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリフェニルシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。モノマーIの重合度pは1~350であり、好適には30~220である。350以上ではイオン交換ポリマーが溶剤に溶解しなくなり、キャスト法が使用できない。

【0023】モノマーIIは、芳香族誘導体モノマーであり、それ自身単独で重合された樹脂を溶剤に溶解させた後に、基材上にキャストして剥離を行うことにより膜を得ることが可能と成る性質を有している。モノマーIIにおいて、R6はフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基トリメチルフェニル基などのフェニル基誘導体、あるいはピリジン、フラン、チアゾールなどのヘテロ芳香族基、又はナフチル基、チオナフチル基、アントラセン基などの多環系芳香族基等の芳香族環誘導体基を選択できる。このようなモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。モノマーIIの重合度qは1~500であり、好適には60~340である。qが500より大きくなるとイオン交換基の密度が低下するので、膜のイオン伝導性が低下する。

【0024】モノマーIIIは、カルボン酸誘導体モノ

マーであり、その共重合効果としては、疎水性が大きい含金属系モノマーIと、芳香族系モノマーIIとが形成する疎水領域と、モノマーIVが形成する親水領域との間で相互作用力を発生させ、疎水領域と親水領域とを結合させながら膜形成を可能にするのでイオン交換膜の力学的強度を増大させるとともに、モノマーIIIが有する高い光透過性をイオン交換膜に付与することができる。モノマーIIIにおいて、R7は脂肪族誘導体基、芳香族誘導体基又は存在しない場合も許容でき、また、R8は水素または脂肪族誘導体基であり、脂肪族誘導体基又は芳香族誘導体基は例えばR1と同じものを使用することができる。R8が水素の場合は、弱いイオン交換能を示し、この機能によって、強酸基のイオン交換能を補足する作用を有するので、膜全体のイオン伝導性を向上させる効果がある。モノマーIIIの重合度xは1~600であり、好適には80~480である。xが600よりも大きくなる場合はイオン交換膜の湿潤性が大きいために膨潤が激しく、膜の寸法安定性が低下する。このようなモノマーとしては、アクリル酸、ビニル酢酸、ビニル酪酸、ビニルペンタン酸、ビニルヘキサン酸、ビニルヘプタン酸、ビニルオクタン酸、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】モノマーIVは強酸基を有するモノマーであり、強酸基としてはスルホン酸基などを選択することができ、これらの対イオンは水素イオン、アルカリまたはアルカリ土類等の金属イオンを用いることができる。モノマーIVにおいて、R9は酸性部位を有する脂肪族誘導体基あるいは芳香族環誘導体基である。具体的なビニルモノマーとしては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルナフチルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等のスルホン酸基を有する親水性ビニルモノマーを選択することができるが、これらの化合物に限定されるものではない。アクリルアミドスルホン酸はスルホン酸基同士の親水結合に加えて、アミド部分の水素結合による相互作用を有し、非常に強い会合状態を呈するので、膜の強度や寸法安定性の保持に効果があり、特に好ましい。モノマーIVの重合度yは1~300であり、好ましくは40~240である。yが300より大きくなるとイオン交換基の周辺に水分子が凝集することにより膜が膨潤し過ぎる結果、膜の力学的強度が弱くなる。

【0026】架橋剤のR10は環状構造を有しており、架橋基を3個有している。環状部分は脂肪族環あるいは芳香族環のどちらでもよい。このようなものとしては、例えば、ピペリジン環、ジオキサン環、モルホリン環、シクロヘキサン環、ピペラジン環、ピロリン環、ジオキソラン環、ピラゾリジン環、ベンゼン環、トリアジン環、トリスイソシアン酸環、ピリジン環、トリアゾール

環、ナフタレン環、アントラセン環等がある。このような架橋剤は架橋密度を大きくすることができるのでイオン交換膜の力学的強度を高めるばかりでなく、膜の乾燥にも耐性を有するので燃料電池のイオン伝導膜として用いた場合にアノードの水分乾燥を低減できる。また、架橋基が自ら伸縮や変形をしないばかりか、外部からの応力からの変形も受けないので、イオン交換ポリマー主鎖間に比較的大きな空間を作ることができる。この効果により、イオン交換ポリマー主鎖によるミクロブラウン運動やからみ合い運動や、あるいは構成部位のフリップ運動等の種々の分子運動により輸送中のイオンの進路が妨害される影響を抑制することができる(図4)。架橋剤の重合度 m は1~150であり、好適には1~120である。 m が150よりも大きい場合は高分子構造が三次元網目構造となり、溶剤に対して不溶化するので膜形成のための処理ができなくなる。

【0027】モノマーI~IVまでと架橋剤とによるイオン交換ドメインの重合度 n は10~10000であり、好適には20~8600である。 n が10000よりも大きくなるとキャスト膜を乾燥する際に溶剤を膜中に取り込んでしまうのでイオン輸送を妨げ、結果的にイオン伝導性を低下させる。また n が10より小さくなる場合には、膜の耐薬品性が低下してしまう。

【0028】モノマーI~IVまでと架橋剤とによるイオン交換ドメイン中におけるモノマーの繰り返し方は、連続的でも非連続的でもよく、ブロック共重合形式でもランダム共重合形式でもよい。

【0029】本発明のイオン交換膜は、上記モノマーが形成する高分子主鎖が剛直なるトリビニルモノマーで架橋されたイオン交換樹脂から成るので、従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜における膜抵抗による大きな電気エネルギー損失が解消できる。このような効果を発揮するメカニズムとしては図3に示す本発明によるイオン交換膜のミクロ構造を参照して以下に説明する。膜マトリックス相中に含金属基の配列が幾重にも存在しており、(図3では例としてその内2列を示す)含金属基間は疎水結合で会合している。一方、イオン交換基は親水結合によりイオン交換基同士が比較的近い距離に存在し、さらに含金属基からの相互作用によりイオン交換基も配列している。このためにイオン伝導が、より大きい速度で起こる。また、3個の架橋基が存在する環状構造を有する剛直な架橋剤が用いられている。かかるタイプの架橋剤は、ポリマー主鎖間を一定距離に保持する効果を有するので、主鎖の分子運動やからみ合いによりイオン伝導が妨げられる影響を低減する効果を有する(図4)。これらの効果によって、従来のパーフルオロスルホン酸膜よりも大きいイオン伝導性を示すことが可能となる。また、疎水性を有する含金属基は、直接型メタノール燃料電池のイオン伝導膜として用いられた場合、膜中に浸透してくるメタノールを排除する効果を有するの

で、燃料電池の効率を増大させることも可能となる。

【0030】上記モノマーが形成する高分子主鎖が剛直なるトリビニルモノマーで架橋されたイオン交換樹脂を原料として、該樹脂溶液を基材上への流延して成膜(キャスト)する方法によりイオン交換膜を製造する。キャスト法はイオン交換樹脂を加熱熔融する必要がないので、熱履歴によるポリマー構造が酸化解解を受ける危険性を回避できるとともに、ポリマー溶液を濾過することにより不純物を完全に除去することができる。また、膜の厚みやマクロ構造を均一にすることができる点でも樹脂を溶融してTダイから引き出す方法よりも優れている。

【0031】具体的にはまず、上記モノマーI~IVを架橋剤とを、重合開始剤とともに溶媒に混合溶解させて、重合開始温度まで反応溶液系を加熱し、所定時間攪拌して重合を促進させた後、反応生成物をろ過、煮沸、透析又は脱泡することにより、高分子化合物としてのイオン交換樹脂を得る。

【0032】共重合する際の各モノマーの混合モル比は、モノマーIが0.4~1.2に対してモノマーIIが0.2~1.0、好ましくは0.3~0.8である。モノマーIのモル比は好ましくは0.5~1.0であり、0.4より小さくなるとイオン交換ポリマー主鎖の成長が起こらずに、膜形成に必要な分子量に至らず、また、1.2より大きくなるとモノマーIのみが重合した沈殿が生じてしまい、目的とするイオン交換ポリマーが生成しない。モノマーIIのモル比は、0.2より小さくなると疎水領域と親水領域との結合ができなくなるので膜の強度が低下し、一方モル比が1.0より大きくなると反応系中に湿潤ゲルが生じてしまい、正常な攪拌が行われなくなる。

【0033】モノマーIIIの混合モル比は上記モノマーIのモル比に対して、0.3~1.3で、好適には0.6~1.0である。モノマーIIIのモル比が0.3より小さい場合は、イオン交換基の配列が困難となるので、膜のイオン伝導度が低下し、一方1.3より大きい場合は膜に加工した時に膜に亀裂が生じてしまい、膜形成ができない。

【0034】モノマーIVの混合モル比は上記モノマーIのモル比に対して、0.01~8.5であり、好適には0.3~6である。このモル比が0.01より小さい時にはイオン交換基の密度が小さくなるので良好なイオン伝導性を示さず、また、8.5より大きい場合は重合反応系からモノマーIVのみが重合した沈殿が生じるので設定したモノマー構成内容での共重合反応が起こらなくなる。

【0035】架橋剤の混合比は、上記モノマーIのモル比に対して0.001~4.0までのモル比範囲であり、好ましくは0.008~3.5の範囲である。0.001より小さい場合は重合反応時に架橋剤がポリマー主鎖に衝突する回数が減少するので架橋反応が起こら

ず、また、4.0よりも大きくなる場合は、架橋剤同士が重合したポリマーが海绵状に析出してしまふので、目的とするイオン交換ポリマー溶液は得られない。以上のように、これらの混合範囲外では製膜によって得られたイオン交換膜の強度が従来のパーフルオロアルキルスホン酸膜の強度よりも低下する。

【0036】また、共重合反応する際のモノマー濃度は、モノマーIが10mg/ml~12g/mlであり、好ましくは40~9000mg/mlである。モノマーIが10mg/mlよりも小さい場合はイオン交換ポリマー主鎖にモノマーが全く導入されず、また、12g/mlよりも大きい場合は反応系が疎水相と親水相に分離してしまうので共重合反応が生じない。上記においてmg/mlは、各モノマーの仕込み重量(mg)をその時に使用した水と有機溶剤とからなる混合溶剤の総体積(ml)で除した値である(モノマーの体積は含まれず、溶剤のみの体積を示す)。

【0037】また、モノマーIIの仕込み濃度は1mg/ml~5g/mlであり、好適には80~4500mg/mlである。このとき1mg/mlよりも小さい濃度では、ポリマーの成長反応速度が低下するので目的とする時間内に適切な重合度を得ることができない。また5g/mlよりも大きい場合は、疎水性反応開始剤の均一分散を阻害するので、生成するポリマーの分子量分布が幅広くなり、より低分子領域のポリマーがキャスト膜形成を妨げてしまう。

【0038】モノマーIIIの濃度は6mg/mlから8g/mlであり、好ましくは、12~7000mg/mlである。6mg/mlよりも小さい場合は単分子がランダムに共重合するので配向相を形成せず、2g/mlよりも大きくなると親水性モノマーを反応溶液外に析出させてしまう。

【0039】モノマーIVの濃度は20mg/mlから10g/mlであり、好ましくは70~5000mg/mlである。20mg/mlよりも小さい場合は、連鎖移動反応速度が低下するので重合時間が非常に長くなり、一方5000mg/mlよりも大きい場合は、疎水性モノマーの疎水-疎水相互作用によって凝集沈殿を生じさせる。

【0040】架橋剤の仕込み濃度は0.05mg/ml~2g/mlであり、好ましくは0.08~1600mg/mlである。0.05mg/mlよりも小さい場合は、架橋反応が促進されず、また2g/mlよりも大きい場合は発生するラジカルを消失させてしまう。

【0041】上記モノマーI~IVを共重合させる際に用いる重合開始剤としては、疎水性開始剤及び親水性開始剤の混合系開始剤を用いることができる。疎水性開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシaid、ベンゾフェノン、過酸化- α -ブチルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また親水性開始剤としてはペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫

酸ナトリウム、2,2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0042】上記疎水性重合開始剤の濃度は、モノマーI及びII及び架橋剤から成る疎水性化合物の全重量に対して0.01~23重量%であり、好適には0.05~19重量%である。0.01重量%よりも小さい場合は重合を開始させられる程のラジカルが発生しないので、重合反応が開始されず、一方23重量%よりも大きい場合は、重合速度が大き過ぎるので短時間内に高分子量に達してしまい、生成する高分子構造が無秩序に三次元網目構造を呈してしまう。これによりキャスト法を用いることは非常に困難となる。

【0043】上記親水性重合開始剤の濃度は、モノマーIII及びIVから成る親水性化合物の全重量に対して0.01~18重量%であり、好ましくは0.08~14重量%である。0.01重量%よりも小さいときは、溶液中に溶解した酸素によりラジカルが消失し、一方18重量%よりも大きいと多量に発生するラジカルにより親水性ポリマーの分子構造が破壊されてしまう。

【0044】かかる共重合に用いる溶媒としては、水と非プロトン性溶媒との混合溶媒を用いる。その混合比としては、水の容積を1部としたときに非プロトン性溶媒を0.1部~30部容積比になるように調製する。特に非プロトン性溶媒の好ましい混合比としては0.5部~25部である。非プロトン性溶媒の混合比が0.1部より小さい場合は疎水性モノマーが沈殿してしまい共重合反応が起こらず、また、30よりも大きい時は親水性モノマーがゲル化するのみで疎水性モノマーがポリマー主鎖に導入されずに、分子量が膜形成に必要な値に到達しない。

【0045】このようにして得られたイオン交換樹脂の溶液の粘度は、2センチポイズ~60000センチポイズに調整され、好適には30センチポイズ~40000センチポイズである。2センチポイズより小さいときは樹脂中に多量の溶剤が残留してしまうのでイオン伝導性が低下し、60000センチポイズよりも大きい場合は溶液を乾燥する際に多量の気泡が発生してしまうので、イオン伝導性が低下する。調整には、回転粘度計、同心円筒型粘度計、毛管粘度計、落球粘度計、平行板圧縮型プラストメーターなどを用いることができる。

【0046】次いで、かかる粘度のイオン交換樹脂溶液を基材に流延して乾燥することにより、イオン交換膜を得ることができる。溶液を流延する基材としては、アルミニウム、スチール、ニッケルなどの金属や硝子あるいはセラミックスやプラスチック、ゴムなどを用いることができるが、これらに限定されるものではない。基材の形状としては板状、円盤状、フィルム状、金属箔状、ボール状、波板状、管状などが挙げられるが特にこれらに限定されず、また静置された状態で等速度あるいは加

速度下にて直進、並進、回転、振幅等の運動を行うことにより目的とするイオン交換膜を連続生産することができる。

【0047】基材上の溶液温度分布における最高温度と最低温度との差は30℃以内でなければならず、好適には20℃以内である。温度分布差が30℃を越えるとポリマー溶液の乾燥速度が流延された面内で相違するので、乾燥速度が大きい部分にポリマーが凝集してしまい、膜厚が非連続的に不均一となるからである。

【0048】乾燥は、例えばキャスト基材をセラミックヒータ又は赤外線照射などを用いて加熱することにより行なうか、あるいはキャスト膜および基材を加熱又は非加熱状態で雰囲気圧を減圧することにより行なうか、キャスト膜と基材に加熱ロール間を通過させることにより行うことができる。

【0049】

【実施例】本発明を、次の実施例及び比較例により説明する。

実施例1

重合反応装置として、3つ口200mlセパラブルフラスコにオーバーヘッドスターラー、攪拌羽根付き攪拌棒、冷却器及び窒素導入管を装着したものを用いた。反応容器中に、モノマーIとしてジメチルエトキシビニルシラン2.27g (1.7×10^{-2} mol)、モノマーIIとしてスチレン1.95g (1.87×10^{-2} mol)、架橋剤としてシアヌル酸トリアリル0.0667g (2.68×10^{-4} mol)とアゾビスイソブチロニトリル0.06g、さらにベンゾイルパーオキサイド0.10gをN,N-ジメチルホルムアミド8mlに溶解させたものを、疎水モノマー溶液とした。これとは別にモノマーIIとしてアクリル酸1.1.26g (1.74×10^{-2} mol)、モノマーIVとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2.77g (1.34×10^{-2} mol)、水4ml、ペルオキシ二硫酸アンモニウム0.066gを溶解したものを水溶性モノマー溶液としておく。反応容器内部を窒素雰囲気にし、疎水モノマー溶液を攪拌しながら親水モノマー溶液を滴下漏斗により徐々に滴下する。反応温度を室温から80℃まで上昇させ、4時間攪拌したところ、粘稠黄色なポリマー溶液が得られた。

【0050】得られたポリマー溶液を回転粘度計を用いてN,N-ジメチルホルムアミドを添加することによって、溶液粘度を100センチポイズに調整した。この溶液をロータリーエバポレーターを用いて脱泡した後、ガラスフィルターG2で不純物を除去した。

【0051】キャスト板は、セラミックヒータ、銅板、アルミ板が積層された平面構造のものを使用した。セラミックヒータの加熱と銅板の高い熱伝導性により、アルミ平面内温度を $120^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ に設定した。アルミ平面の所望面積領域へ、ポリマー溶液を流延した後、加熱乾

燥しながら溶媒を徐々に揮発させることによりキャスト膜を得た。得られたキャスト膜は相対湿度80%、温度20℃の恒温恒湿室中に12時間静置した後金属ヘラを用いてアルミ板より剥離させて、イオン交換膜を得た。

【0052】実施例2

実施例1において、モノマーIとしてビニルトリフェニルシランを、モノマーIIとしてp-メチルスチレンを、モノマーIIIにアクリル酸エチルを、モノマーIVとしてビニルスルホン酸を、架橋剤に2,4,6-トリアリロキシ-1,3,5-トリアジンを各々以外は、実施例1と同様に行った。

【0053】実施例3

実施例1において、モノマーIにビニルトリエチルシランを、モノマーIIとしてビニルナフタレンを、モノマーIIIとしてメタクリル酸メチルを、モノマーIVとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を、架橋剤としてトリアリル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオンを各々用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0054】実施例4

実施例1において、モノマーIとしてビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シランを、モノマーIIとしてビニルピリジン、モノマーIIIとして酪酸ビニルを、モノマーIVとしてp-スチレンスルホン酸を、架橋剤としてトリス[2-(アクリロイロキシ)エチル]イソシアン酸を各々用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0055】比較例1

商品名Nafion(パーフルオロアルキルスルホン酸膜)をイオン交換膜とした。

【0056】

【試験例】上記実施例1~4及び比較例1で得られたイオン交換膜の性能を、以下の試験に供した。

【0057】膜のイオン伝導性は次の方法により測定した。

(1)イオン伝導性の測定

a.電気伝導度測定用セルの作製

a.1 白金電極の作製

セルとしては、その中央部に貫通した液だめ(縦0.5cm×横1.0cm×深さ1.0cm)を有するテフロン板(立て3.5cm×横4.5cm×高さ1.0cm)2枚を用いた。電極として、白金箔(厚み、0.30mm)を0.5cm×2.0cmにカットし、両面テープでテフロン板液だめの0.5cm辺と白金箔の0.5cmの辺が正確に一致するように貼り付けた。電極の液だめ側の端から0.7cmの位置に保護テープを貼り、電極面積が0.35cm²となるようにした。

【0058】a.2 白金黒のめっき

白金電極の表面積を大きくするために、次の手順により白金電極表面に白金黒をめっきした。1/40Nの塩酸

30mlに酢酸鉛($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 0.008g及び塩化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1gを溶解させたものをめっき液とした。このめっき液中に上記a. 1で作製した白金電極付テフロン板を1個ずつ浸し、浴電圧3.0V、電流14mA、電流密度40mA/cm²となるように、直流電圧電流発生装置(アドバンテストR1644)をセットした。2電極を交互に少しずつめっきするために、約1分ごとに装置側の+の設定スイッチを入れ換えることにより電極の+を交換する操作を50分間続けた。その後、2電極を蒸留水で洗浄し、10%希硫酸中、白金黒電極板を-に、また別の新しい白金電極板を+にして10分間3Vの電圧をかけることにより、メッキ液や吸着した塩素を除去した。最後に蒸留水で電極をよく洗浄し、蒸留水中に保存した。

【0059】b.交流法(コール・コールプロット)による電気伝導度測定

各イオン交換膜は、上記a.で作製したセルの液だめと白金黒電極を覆う大きさ15mm×12mm)にカットし、2枚のテフロン板間に挟んだ後、膜の両側の液だめに0.03N塩酸を約0.3ml入れ、塩酸が膜の両側から膜全体を覆うようにした。セルをスタンドに固定し、白金黒電極をソーラトロンインピーダンス/ゲインフェイスアナライザSI 1260に接続し、交流電流を高周波側から低周波側へ電流の周波数を小さくしながらナフィオン膜に流した。この時の抵抗値を実数軸及び虚数軸に対してプロットした(コール・コールプロット)。一般的に、この場合グラフは、高周波側で半円を描いた後低周波側では右上がりの直線の形となる。この半円の直径がサンプルの抵抗を表わしている。本測定においては、この半円の半径を見積り、その値から再生ナフィオン膜-H型の電気伝導度を計算した。この測定によって膜抵抗を得ることができる。膜中で電流が流れる距離は、セルの構造上0.5cmである。従って膜の電気伝導度は次の式により求められる。

イオン伝導度=電極間距離/[膜断面積×抵抗]($\text{W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 $=0.5(\text{cm})/[1.0(\text{cm}) \times \text{膜厚}(\text{cm}) \times \text{膜抵抗}(\text{W})]$

【0060】図5に従来のパーフルオロスルホン酸膜と本発明によるイオン交換膜のイオン伝導度を示した。本発明によるイオン交換膜のイオン伝導度はパーフルオロスルホン酸膜の場合の2倍大きい結果となっており、イオン伝導性の著しい改善が可能となったことを示している。

【0061】(2)力学的相対強度の測定

(a)アクリル酸の重合度との関係

実施例1で得られるポリマーにおいて、アクリル酸の重合度を変化させた時の引っ張り試験における力学的相対強度を図6に示した。引っ張り試験は、幅10mm、長さ150mmの長方形サンプルを、引っ張り試験機で、チャ

ック間距離100mm、引っ張り速度5mm/秒にて試験する際、サンプルが破断したときの応力をサンプル断面積で除した引っ張り強度をF_xとすると、

力学的相対強度=F₁/F₂

F₁: 本実施例により作製したサンプルの引っ張り強度
 F₂: 従来膜(パーフルオロアルキルスルホン酸膜: 商品名 Nafion) (比較例)の引っ張り強度

により定義される値とした。その結果、図6に示すようにアクリル酸の重合度が600を超えると急激に力学的相対強度が低下することが明らかとなった。

【0062】(b)モノマーIIIのモル比との関係
 実施例1で得られるポリマーの重合を行う際の「仕込みモル比」において、カルボン酸誘導体系モノマーのモル比を変化させた時の力学的相対強度を、図7に示す。力学的相対強度は上記(a)の方法と同様にして測定した。

【0063】(c)架橋剤のモル比との関係
 実施例1で得られるポリマーの共重合反応を行う際の架橋剤の「仕込みモル比」と、得られたイオン交換膜の力学的相対強度を調べた結果を、図8に示す。力学的相対強度は上記(a)の方法と同様にして測定した。架橋剤の「仕込みモル比」が0.001~4.0までの範囲では従来の強度よりも大きかったが、この範囲以外では強度がより低下したので、この範囲が適切であることがわかった。

【0064】(3)膜形成限界分子量相対値の測定
 本発明のイオン交換樹脂のキャスト溶液からキャスト膜の調製をする際に、膜形成能を示す最低の重量平均分子量をM₁とした場合に、本発明における重合方法によって得られる共重合体の重量平均分子量をM₂として、膜形成限界分子量相対値

M_2/M_1 = 膜形成限界分子量相対値

で規定する。

【0065】(a)モノマーIとの関係

実施例1における共重合反応において、含金属モノマー(モノマーI)の「仕込み濃度」と膜形成限界分子量相対値との関係をゲルパーミューションクロマトグラフィーによりN, N-ジメチルホルムアミドを溶媒として、試料濃度3mg/ml、流速2ml/分、カラム温度70℃、ポリスチレン分子量換算法により求めた。その結果を図9に示す。含金属モノマーの「仕込み濃度」が10mg/mlから12000mg/mgの範囲では膜形成限界分子量相対値が1.0よりも大きく、膜形成能を示すが、この範囲以外ではイオン交換膜を調製することができなかった。

【0066】(b)モノマーIIとの関係

共重合反応時に用いる混合溶媒において、水を一部(容量)とした時に非プロトン性溶媒の容積比を変化させて、生成するポリマーの分子量に関して、膜形成限界分子量相対値を調べた結果を図10に示した。非プロトン

性溶媒の容積比が水に対して0.1~30の場合に、膜形成可能な分子量が得られることが明らかとなった。

【0067】(4) イオン伝導度相対値の測定

従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜(商品名:Nafion(デュボン社製))のイオン伝導度をI-1、また本発明によって得られたイオン交換膜のイオン伝導度をI-2として、

$$I-2/I-1 = \text{イオン伝導度相対値}$$

で規定する。実施例1におけるキャスト膜調製時のポリマー溶液粘度と、イオン伝導度相対値との関係を調べた結果を、図11に示す。ポリマー溶液粘度が2センチポイズ~60000センチポイズの範囲内でイオン伝導度相対値が1.0以上になっており、これらの粘度範囲内の溶液から調製したイオン交換膜のイオン伝導性が、従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜よりも大きい値を示した。

【0068】(5) メタノール透過度の測定

実施例1~4までに得られたイオン交換膜(厚み180ミクロン)をガラス透析容器に挟持することによって透析相1と透析相2の2つの相に分割した。それぞれの相は開放しておき、透析相1中に3重量%のメタノール水溶液を一定量入れた。この容積と同一量の水を透析相2に入れ、両相とも攪拌羽根を用いて100回転/分の回転速度で相内部を攪拌した。

【0069】透析開始から24時間後、相1から相2へ浸透してきたメタノールを一定量採取し、ガスクロマトグラフィーによりメタノール量を定量した。パーフルオロアルキルスルホン酸膜(厚み180ミクロン)を用いて測定したときのメタノール量をMfとし、実施例n(n=1~4)により得られた膜を用いたときのメタノール量をMnとしたとき、 Mn/Mf の値を用いることによってメタノール透過度を評価した。

【0070】その結果、実施例1~4で得られた膜のメタノール透過度は従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜(商品名:Nafion(デュボン社製))の場合よりも15%程度低く、本発明によるイオン交換膜が優れたメタノールバリア性を有していることが明らかとなった。(図12)。

【0071】

【発明の効果】本発明により得られた4種の系統のモノマーが共重合したイオン交換ポリマー主鎖を剛直な架橋剤を用いて架橋した高分子構造を有するイオン交換膜は、従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜とは異なり電気抵抗損失を小さくすることができた。これにより、固体高

分子型燃料電池や電気化学式センサーあるいはフラットパネルのイオン伝導素子など多くの分野での電気エネルギー損失を低減することを可能にする。

【0072】特に本発明によるイオン交換膜は、メタノールバリアー性が大きいので、直接メタノール型燃料電池に用いた場合に、メタノールがアノード側から浸透してカソード側で酸素還元反応を阻害することにより発生する発電効率の低下を防ぐこともできる。

【0073】また、従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜はフッ素系のモノマーを原料としているため、単位面積当たりの価格が高騰してしまうが、本発明によるイオン交換膜は炭化水素系のモノマーを用いているので従来膜よりも非常に安価なものである換膜を提供できる。さらに、焼却廃棄の際にフッ化水素を発生しないので、環境にも十分配慮されたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜の構造を説明する図である。

【図2】 従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜中のマイクロ構造を説明する図である。

【図3】 本発明のイオン交換膜のマイクロ構造における含金属イオン基によるスルホン酸基の配向性誘発の状況を説明する図である。

【図4】 堅固な構造を有する架橋剤のイオン伝導に寄与するプロセスを概略的に説明する図である。

【図5】 従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜と本発明のイオン交換膜とのイオン伝導性を示す図である。

【図6】 カルボン酸誘導体系膜の重合度と力学的相対強度との関係を示した図である。

【図7】 カルボン酸誘導体系モノマーのモル比と力学的相対強度との関係を示した図である。

【図8】 共重合時における架橋剤のモル比と力学的相対強度との関係を示した図である。

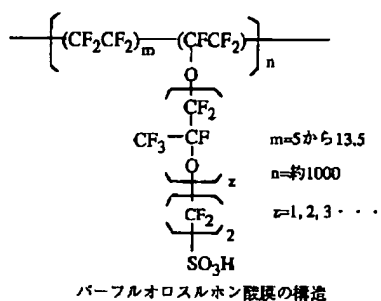
【図9】 含金属系モノマーの仕込み濃度と膜形成限界分子量相対値との関係を示した図である。

【図10】 非プロトン性溶媒の容積比と膜形成限界分子量相対値との関係を示した図である。

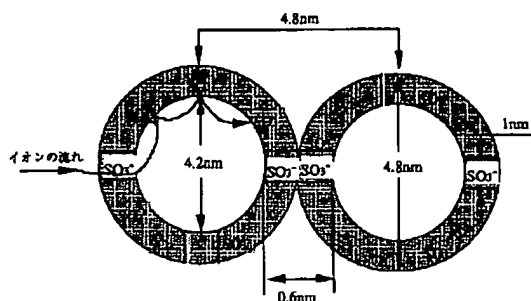
【図11】 キャスト膜調製時におけるポリマー溶液粘度とイオン伝導性との関係を示した図である。

【図12】 従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜と本発明によるイオン交換膜のメタノール透過性を示す図である。

【図1】

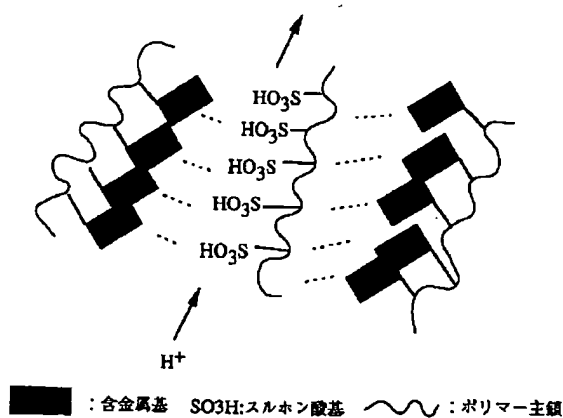


【図2】



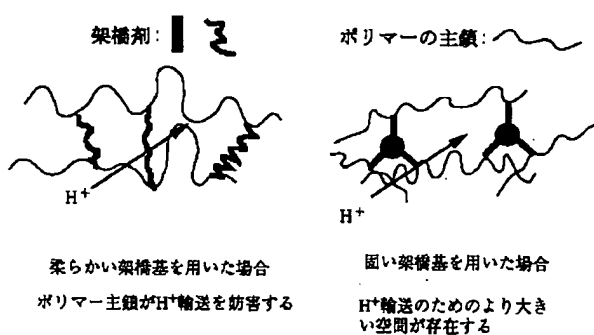
ナフィオン膜中のクラスター構造

【図3】

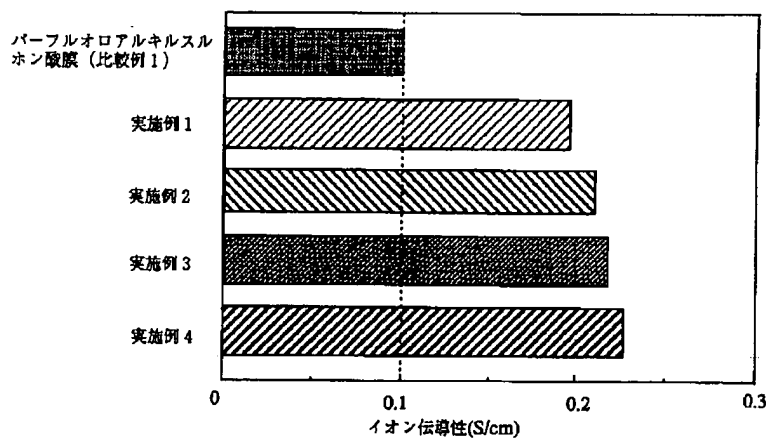


本発明によるイオン交換膜のミクロ構造

【図4】

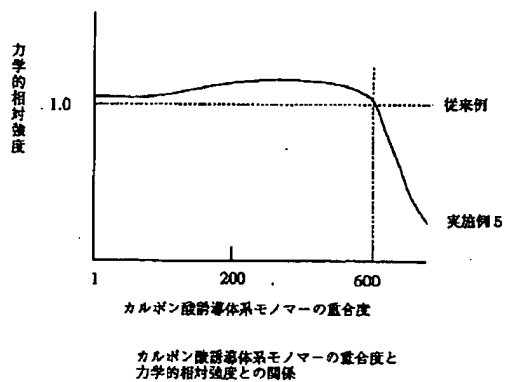
架橋剤の種類による H^+ 伝導性

【図5】

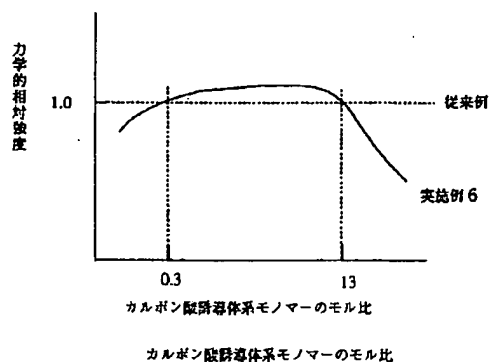


従来のパーフルオロアルキルスルホン酸膜と本発明によるイオン伝導性の比較

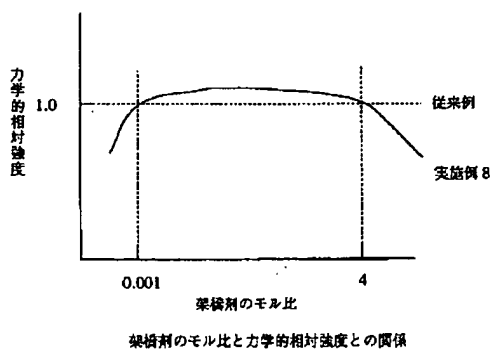
【図6】



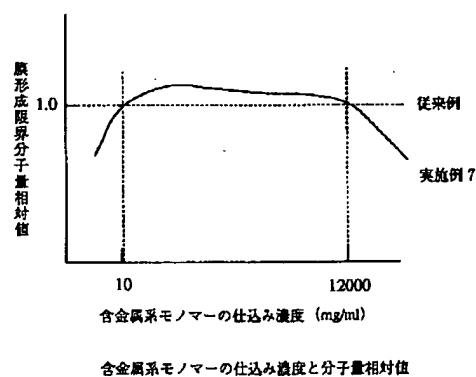
【図7】



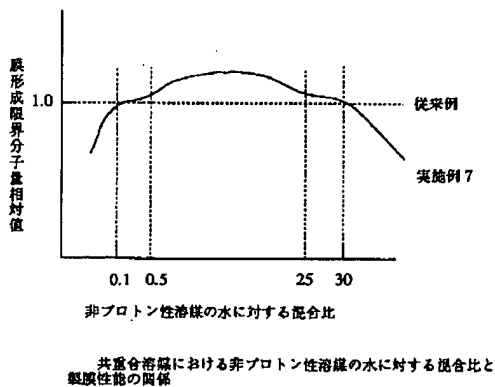
【図8】



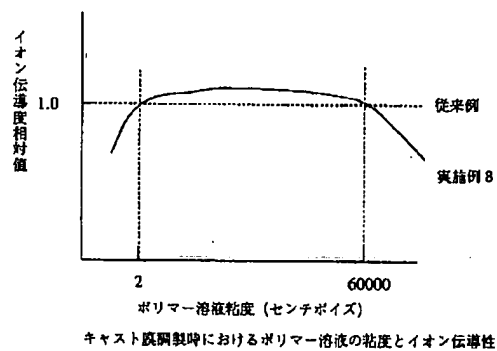
【図9】



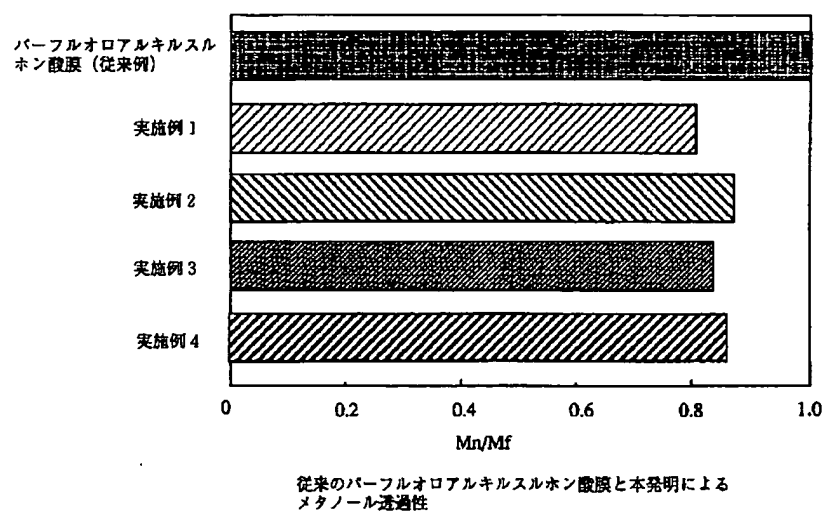
【図10】



【図11】



【図12】



[Claim(s)]

[Claim 1] The following structure expression (1)

[Chemical formula 1]

the inside of a formula, and R1 -- hydrogen, an aliphatic series derivative group or an aromatic ring derivative group, and M -- 1 - a tetravalent metal -- R2 can be permitted, an aliphatic series derivative group, an aromatic ring derivative group, or also when it does not exist. An aliphatic series derivative group or an aromatic ring derivative group, and R6 R3-R5 An aromatic ring derivative group, R7 can be permitted, an aliphatic series derivative group, an aromatic ring derivative group, or also when it does not exist. The aliphatic series derivative group or aromatic ring derivative group on which R8 has hydrogen or an aliphatic series derivative group, and R9 has an acid part, The aliphatic series ring machine with which R10 has three bridge formation groups, or an aromatic ring group, p= 1-350, q= 1-500, x= 1-600, [y= 1-300, m= 1-200, and n= 10-10000] being shown -- the metal-containing monomer I and the aromatic series derivative monomer II which are expressed, and carboxylic-acid derivative monomer III Ion exchange membrane characterized by consisting of the ion exchange resin with which the bridge was constructed over the chemical bond principal chain which consists of the strong acid group content monomer IV.

[Claim 2] It is the ion exchange membrane characterized by for M being a tetravalent metal and ion exchange resin having the structure where the bridge was constructed in between chemical bond principal chains using the cross linking agent in which three bridge formation groups exist in ion exchange membrane according to claim 1.

[Claim 3] R1 in ion exchange membrane according to claim 1 or 2 Hydrogen or an aliphatic series derivative group, M It is the ion exchange membrane characterized by being the aliphatic series derivative with which it can drain off, **** and R2 can permit an aliphatic series derivative group or the case where it does not exist, and R7 does not exist, or an aliphatic series derivative group and R9 have a sulfonic group, or an aromatic series derivative group.

[Claim 4] R1 in ion exchange membrane according to claim 1 or 2 Hydrogen, M ***** matter, The aliphatic series derivative group to a carbon number 1-10 or the aliphatic series alkoxide to a carbon number 1-12 in which R2 does not exist but R3-R5 contain oxygen, As for R6, in hydrogen or an acrylic acid derivative group, and R9, R8 is [a styrene derivative and R7] an acrylic AMITOSE sulfonic-acid derivative group and the ion exchange membrane which does not exist but is characterized by R10 being an

aromatic series heterocycle derivative.

[Claim 5] Claim 1 -4 -- in ion exchange membrane given [one of] in a term -- Monomer I -- dimethylethoxy vinylsilane -- Monomers II are styrene and Monomer III. An acrylic acid and Monomer IV are ion exchange membrane characterized by the copolymerization principal chain which consists of 2-acrylamide isobutane sulfonic acid consisting of ion exchange resin over which the bridge was constructed by the triallyl cyanurate which is a cross linking agent.

[Claim 6] Claim 1 -5 -- [in manufacturing ion exchange membrane given / one of / in a term / it is made a molar ratio and / Monomer I] to 0.4-12 Monomers II are 0.2-10 and Monomer III. The manufacture method of the ion exchange membrane characterized by including the process which 0.3-13 and Monomer IV are mixed by 0.01-8.5, and a cross linking agent is mixed in 0.001-4.0, performs a copolymerization reaction, and obtains an ion-exchange-resin solution.

[Claim 7] [each monomer preparation concentration in a copolymerization reaction] as a value over the capacity of a solvent in the manufacture method of ion exchange membrane according to claim 6 In Monomer I, 10mg/ml - 12g [ml] /and Monomer II 1mg/ml - 5g/ml Monomer III The manufacture method of ion exchange membrane that 6mg/ml - 8g [ml] /and Monomer IV are characterized by 0.2mg/ml - 7g [ml] /and a cross linking agent performing a copolymerization reaction as a range which is 0.05mg/ml - 2g/ml.

[Claim 8] As opposed to the full weight of the hydrophobic compound which consists of Monomers I and II and a cross linking agent in the manufacture method of ion exchange membrane according to claim 6 or 7 0.05 to 23% of the weight of a hydrophobic polymerization initiator, and monomer III And the manufacture method of the ion exchange membrane characterized by adding the canal and hydrophilic mixing polymerization initiator which consists of 0.01 to 18% of the weight of a hydrophilic polymerization initiator to the full weight of the hydrophilic compound which consists of IV.

[Claim 9] Claim 6 -8 -- the manufacture method of the ion exchange membrane characterized by using the mixed solvent which prepared the aprotic solvent to one copy of water as a solvent in a copolymerization reaction in the manufacture method of ion exchange membrane given [one of] in a term so that it might become a volume ratio up to 0.1 copy - 30 copies.

[Claim 10] Claim 1 -9 -- in the manufacture method of ion exchange membrane given [one of] in a term Furthermore, the manufacture method of the ion exchange membrane characterized by producing a film when the ion-exchange-resin solution adjusted to the viscosity of 2 centipoise to 60000 centipoise is cast on a base material and the difference of the highest temperature and the minimum temperature in the temperature distribution on a base material dries a resin solution within 30 degrees C.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to ion exchange membrane and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, perfluoro alkyl-sulfonic-acid velar is used as a Polymer Division solid-state ionic conductor used for a polymer electrolyte fuel cell or an electrochemical sensor. The structure of this perfluoro sulfonic-acid film is what the sulfonic group which is an ion exchange group has combined at the head of the side chain prolonged from a perfluoroalkyl principal chain as shown in drawing 1 . Of both operations with the hydrophobicity which a fluorine atom has, and the hydrophilic nature which a sulfonic group has, as shown in drawing 2 macroscopic, a spherical hydrophilic phase is formed into a canal phase, and hydrophilic phases are assuming the cluster structure connected with the connecting tubule.

[0003] When a hydrogen ion conducts the sulfonic group top in this hydrophilic phase Velar [concerned] can discover the comparatively large ion conductivity as Polymer Division, and is used with this property as ionic conduction velar for a polymer electrolyte fuel cell, an electrochemical sensor, or flat panels.

[0004] However, since perfluoro sulfonic-acid velar still has large electric resistance, it is a problem that loss of the electrical energy at the time of incorporating into systems, such as a polymer electrolyte fuel cell, is large.

[0005] Moreover, in order to increase more the density of the number of sulfonic groups contained in perfluoro sulfonic-acid velar, mixing ion exchange resin of the another kind which have a sulfonic group in this perfluoro sulfonic-acid velar is proposed. However, ion exchange groups, such as a sulfonic group of the ion exchange resin of another kind mixed in velar, have turned to the irregular direction, and since the distance between ion exchange groups is large, the velocity of ionic conduction is slow.

[0006] [with furthermore, an operation of the electric field generated by such a method when used as an ionic conduction film in positive/negative inter-electrode, for example in systems, such as a polymer electrolyte fuel cell,] It poses a problem that ion conductivity velar [in the middle of the mixed ion exchange resin migrating to the electrode side of one side, and generating electricity by the cell] falls.

[0007] Moreover, since the methanol permeated the cathode side from the anode and blocked the reduction reaction by the side of a cathode when it used as ionic conduction velar for direct methanol fuel cells, there was also a problem of reducing power generation efficiency.

[0008]

[Problem to be solved by the invention] The object of this invention solves the above-mentioned conventional trouble, and offers the new orientation mold ion exchange membrane which is stabilized and shows large ion conductivity, and its manufacture method.

[0009]

[Means for solving problem] In order that this invention persons may solve the above-mentioned technical problem, as a result of inquiring, other ion exchange resin is not mixed in perfluoro alkyl-sulfonic-acid velar [conventional]. By obtaining new ionic conduction Polymer Division which has the macrostructure in which the distance between ion exchange groups is small by performing the new molecular design of the Polymer Division object which forms velar, and the ion exchange group itself carried out orientation It found out obtaining the orientation mold ion exchange membrane which is stabilized and shows larger ion conductivity than the ion conductivity which

perfluoroalkyl sulfone velar shows, and this invention was reached.

[0010] Ion exchange membrane according to claim 1 is the following structure expression (1).

[Chemical formula 2]

the inside of a formula, and R1 -- hydrogen, an aliphatic series derivative group or an aromatic ring derivative group, and M -- 1 - a tetravalent metal -- R2 can be permitted, an aliphatic series derivative group, an aromatic ring derivative group, or also when it does not exist. An aliphatic series derivative group or an aromatic ring derivative group, and R6 R3-R5 An aromatic ring derivative group, R7 can be permitted, an aliphatic series derivative group, an aromatic ring derivative group, or also when it does not exist. The aliphatic series derivative group or aromatic ring derivative group on which R8 has hydrogen or an aliphatic series derivative group, and R9 has an acid part, The aliphatic series ring machine with which R10 has three bridge formation groups, or an aromatic ring group, p= 1-350, q= 1-500, x= 1-600, y= 1-300, m= 1-200, and n= 10-10000 -- being shown -- the metal-containing monomer I and the aromatic series derivative monomer II which are expressed, and carboxylic-acid derivative monomer III It is characterized by consisting of the ion exchange resin with which the bridge was constructed over the chemical bond principal chain which consists of the strong acid group content monomer IV.

[0011] In ion exchange membrane given in Claim 1 term, M of ion exchange membrane according to claim 2 is a tetravalent metal, and ion exchange resin is characterized by having the structure where the bridge was constructed in between chemical bond principal chains using the cross linking agent in which three bridge formation groups exist.

[0012] Ion exchange membrane according to claim 3 is set to ion exchange membrane according to claim 1 or 2. R1 is characterized by M Hydrogen or an aliphatic series derivative group, and being the aliphatic series derivative with which it can drain off, **** and R2 can permit an aliphatic series derivative group or the case where it does not exist, and R7 does not exist, or an aliphatic series derivative group and R9 have a sulfonic group, or an aromatic series derivative group.

[0013] Ion exchange membrane according to claim 4 is set to ion exchange membrane according to claim 1 or 2. Dimethylethoxy vinylsilane and Monomer II Monomer I Styrene, Monomer III An acrylic acid and Monomer IV are characterized by the copolymerization principal chain which consists of 2-acrylamide isobutane sulfonic acid consisting of ion exchange resin over which the bridge was constructed by the triallyl cyanurate which is a cross linking agent.

[0014] ion exchange membrane according to claim 5 -- Claim 1 -4 -- in ion exchange membrane given [one of] in a term Dimethylethoxy vinylsilane and Monomer II Monomer I Styrene, Monomer III An acrylic acid and Monomer IV are characterized by the copolymerization principal chain which consists of 2-acrylamide isobutane sulfonic acid consisting of ion exchange resin over which the bridge was constructed by the triallyl cyanurate which is a cross linking agent.

[0015] the manufacture method of ion exchange membrane according to claim 6 -- Claim 1 -5 -- [in manufacturing ion exchange membrane given / one of / in a term / it is made a molar ratio and / Monomer I] to 0.4-12 Monomers II are 0.2-10 and Monomer III. 0.3-13 and Monomer IV are mixed by 0.01-8.5, a cross linking agent is mixed in 0.001-4.0, a copolymerization reaction is performed, and it is characterized by including the process which obtains an ion-exchange-resin solution.

[0016] The manufacture method of ion exchange membrane according to claim 7 is set to the manufacture method of ion exchange membrane according to claim 6. [each monomer concentration in a copolymerization reaction] as a value (value which ^{**}(ed) each monomer weight (mg) by the whole reactional solvent product (ml)) over the capacity of a solvent In Monomer I, 10mg/ml - 12g [ml] /and Monomer II 1mg/ml - 5g/ml Monomer III 6mg/ml - 8g [ml] /and Monomer IV are characterized by 0.2mg/ml - 7g [ml] /and a cross linking agent performing a copolymerization reaction as a range which is 0.05mg/ml - 2g/ml.

[0017] The manufacture method of ion exchange membrane according to claim 8 is set to ion exchange membrane according to claim 6 or 7 at the manufacture method. As opposed to the full weight of the hydrophobic compound which consists of Monomers I and II and a cross linking agent 0.05 to 23% of the weight of a hydrophobic polymerization initiator, and monomer III And it is characterized by adding the canal and hydrophilic mixing polymerization initiator which consists of 0.01 to 18% of the weight of a hydrophilic polymerization initiator to the full weight of the hydrophilic compound which consists of IV.

[0018] the manufacture method of ion exchange membrane according to claim 9 -- Claim 6 -8 -- in the manufacture method of ion exchange membrane given [one of] in a term, it is characterized by using the mixed solvent which prepared the aprotic solvent to one copy of water as a solvent in a copolymerization reaction so that it might become a volume ratio up to 0.1 copy - 30 copies.

[0019] [the manufacture method of ion exchange membrane according to claim 10] Claim 1 -9 -- in the manufacture method of ion exchange membrane given [one of] in a term Furthermore, the ion-exchange-resin solution adjusted to the viscosity of 2 centipoise to 60000 centipoise is cast on a base material, and it is characterized by producing a film, when the difference of the highest temperature and the minimum temperature in the temperature distribution on a base material dries a resin solution within 30 degrees C.

[Mode for carrying out the invention]

[0020] The ion exchange membrane of this invention is the following structure expression (1).

[Chemical formula 3]

the inside of a formula, and R1 -- hydrogen, an aliphatic series derivative group or an aromatic ring derivative group, and M -- 1 - a tetravalent metal -- R2 can be permitted, an aliphatic series derivative group, an aromatic ring derivative group, or also when it does not exist. An aliphatic series derivative group or an aromatic ring derivative group, and R6 R3-R5 An aromatic ring derivative group, R7 can be permitted, an aliphatic series derivative group, an aromatic ring derivative group, or also when it does not exist. The aliphatic series derivative group or aromatic ring derivative group on which R8 has hydrogen or an aliphatic series derivative group, and R9 has an acid part, The aliphatic series ring machine with which R10 has three bridge formation groups, or an aromatic ring group, p= 1-350, q= 1-500, x= 1-600, y= 1-300, m= 1-200, and n= 10-10000 -- being shown -- the metal-containing monomer I and the aromatic series derivative monomer II which are expressed, and carboxylic-acid derivative monomer III It consists of the ion exchange resin with which the bridge was constructed over the chemical bond principal chain which consists of the strong acid group content monomer IV.

[0021] R1 is hydrogen, an aliphatic series derivative group, or an aromatic ring derivative among the monomer of the above-mentioned formula [-izing 3], for example, as an aliphatic series chain derivative group A methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a methoxy group, an ethoxy group, A PUROI oxy-group, a butoxy group, a fluoro group, a chloro group, a bromine group, an iodine group, An acetamide group, hydroxyl, a hydroxymethyl group, a hydroxyethyl group, As a methyl thiol group, an aminomethyl group, a cyclohexyl group, a mol HORINIRU group, a piperidinyl group, a pyrrolidinyl group, and an aromatic ring derivative group Benzyl, a dimethylbenzyl group, the aceto phenyl group, a pyridinyl group, A pyranil group, an imidazolyl group, a benzimidazolyl group, an indenyl group, a thoria ZORIRU group, a thiazolyl group, a naphthyl group, a thio naphthyl group, an anthracenyl group, a fluorenyl group, a carbazoyl group, an isoquinolinyl group, etc. can be used.

[0022] Monomer I is an auriferous group system monomer, and has hydrophobicity. Osmosis of a methanol can be defended by this hydrophobicity. In Monomer I, M is the metal of tetravalence [univalent], and it is IVa of the periodic table of the elements preferably. It is **** matter, germanium, tin, lead, etc. which are contained in a group. R2 can be permitted, an aliphatic series derivative group, an aromatic ring derivative group, or also when it does not exist. R5 from R3 Alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl, Aliphatic series derivative groups, such as aliphatic series ether groups, such as a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, and a butoxy group, Or phenyl group derivative groups and pyridines, such as a FUENIRU group, a methyl FUENIRU group, a dimethyl FUENIRU group, and a

TORIMECHIRUFU enyl group, Even if two are the same and one differ even when it can choose aromatic ring derivative groups, such as hetero aromatic groups, such as a furan and a thiazole, and all are the same and, it is good even when it is altogether separate. Although dimethylethoxy vinylsilane, a vinyl triethyl silane, a vinyl TORIME chill silane, a vinyl truffe enyl silane, a vinyl tris (2-methoxyethoxy) silane, etc. are mentioned as such a monomer, this invention is not limited to these. The polymerization degree p of Monomer I is 1-350, and is 30-220 suitably. Or more by 350, ion-exchange polymer will not dissolve in a solvent and the cast method cannot be used.

[0023] Monomer II is an aromatic series derivative monomer, and after dissolving the resin which polymerized independently in itself in a solvent, it has the property which changes that it is possible to obtain velar by exfoliating by carrying out the cast on a base material. R6 in Monomer II Phenyl group derivatives, such as a phenyl group, a methylphenyl group, and a dimethylphenyl group trimethyl phenyl group, Or aromatic ring derivative groups, such as polycyclic aromatic groups, such as hetero aromatic groups, such as a pyridine, a furan, and a thiazole, or a naphthyl group, a thio naphthyl group, and an anthracene group, can be chosen. As such a monomer, it is styrene, Although alpha-methyl styrene, 2-methyl styrene, 3-methyl styrene, 4-methyl styrene, vinyl naphthalene, etc. are mentioned, it is not limited to these. The polymerization degree q of Monomer II is 1-500, and is 60-340 suitably. Since the density of an ion exchange group will fall if q becomes larger than 500, velar ion conductivity falls.

[0024] Monomer III Are a carboxylic-acid derivative monomer and as the copolymerization effect The canal field which the auriferous group system monomer I with large hydrophobicity and the aromatic series monomer II form, It is Monomer III while increasing the dynamic hardness of ion exchange membrane, since film formation is enabled generating the interaction force between the hydrophilic fields which Monomer IV forms, and combining a canal field and a hydrophilic field. The high light transmittance state which it has can be given to ion exchange membrane. Monomer III It sets, R7 can be permitted, an aliphatic series derivative group, an aromatic series derivative group, or also when it does not exist, and R8 is hydrogen or an aliphatic series derivative group, and an aliphatic series derivative group or the aromatic series derivative group can use the same thing as R1. Since it has the operation which shows weak ion-exchange ability and supplements with the ion-exchange ability of a strong acid group by this function when R8 is hydrogen, it is effective in raising the ion conductivity of the whole film. Monomer III Polymerization degree x is 1-600, and is 80-480 suitably. Since the wettability of ion exchange membrane is large when x becomes larger than 600, swelling is intense, and velar dimensional stability falls. Although an acrylic acid, a vinyl acetic acid, vinyl butanoic acid, vinyl pentanoic acid, a vinyl hexanoic acid, vinyl oenanthic acid, a vinyl octanoic acid, butanoic acid vinyl, caproic-acid vinyl, vinyl caprate, etc. are mentioned as such a monomer, it is not limited to these.

[0025] Monomer IV is a monomer which has a strong acid group, a sulfonic group etc. can be chosen as a strong acid group, and these counter ions can use metal ions, such as a hydrogen ion, alkali, or an alkaline earth. In Monomer IV, R9 is the aliphatic series derivative group or aromatic ring derivative group which has an acid part. As a concrete vinyl monomer, 2-acrylamide isobutane sulfonic acid, Although the hydrophilic vinyl monomer which has sulfonic groups, such as a styrene sulfonic acid, a vinyl naphthyl sulfonic acid, a vinyl sulfonic acid, an allyl compound sulfonic acid, and a metallyl

sulfonic acid, can be chosen, it is not limited to these compounds. In addition to hydrophilic binding of sulfonic groups, an acrylamide sulfonic acid has an interaction by the hydrogen bond of an amide portion, about a very strong meeting state, it is that of ****, and an effect is in maintenance of velar hardness or dimensional stability, and it is especially desirable. The polymerization degree y of Monomer IV is 1-300, and is 40-240 preferably. As a result of velar swelling too much when a moisture child condenses around an ion exchange group if y becomes larger than 300, velar dynamic hardness becomes weak.

[0026] R10 of the cross linking agent has cyclic structure, and has three bridge formation groups. Either an aliphatic series ring or an aromatic ring is OK as an annular section. As such a thing, for example A piperidine ring, a dioxane ring, a morpholine ring, There are a cyclohexane ring, a piperazine ring, a pyrrolidine ring, a dioxolane ring, a pyrazolidine ring, the benzene ring, a triazine ring, a tris isocyanic acid ring, a pyridine ring, a triazole ring, a naphthalene ring, an anthracene ring, etc. When it not only raises the dynamic hardness of ion exchange membrane, but uses as an ionic conduction film of a fuel cell since it has resistance also in desiccation of a film since such a cross linking agent can enlarge crosslinking density, it can reduce moisture desiccation of an anode. Moreover, since the deformation from the stress about toughness and from the outside also receives neither elasticity nor deformation itself, a bridge formation group can make comparatively big space between ion-exchange polymer primary mirrors. micro Brownian motion and entanglement motion according to an ion-exchange polymer principal chain by this effect -- or the effect by which the track of the ion under transport is blocked by various molecular motion, such as flip motion of a composition part, can be inhibited (drawing 4). The polymerization degree m of a cross linking agent is 1-150, and is 1-120 suitably. Since polymer structure turns into a three-dimensional network and m insolubilizes to a solvent when larger than 150, the treatment for velar formation becomes impossible.

[0027] The polymerization degree n of monomer I-IV and the ion-exchange domain by a cross linking agent is 10-10000, and is 20-8600 suitably. Since a solvent will be incorporated into velar when drying cast velar if n becomes larger than 10000, ion transport is barred, and ion conductivity is reduced as a result. Moreover, when n becomes smaller than 10, velar chemical resistance will fall.

[0028] How to repeat the monomer in monomer I-IV and the ion-exchange domain by a cross linking agent may be continuous, or a discontinuous target is sufficient as it, and block copolymerization form or random copolymerization form is sufficient as it.

[0029] Since the Polymer Division principal chain which the above-mentioned monomer forms consists of the ion exchange resin over which the bridge was constructed by the upright TORIBI nil monomer, the ion exchange membrane of this invention can cancel the big electrical energy loss by the membrane resistance in the conventional perfluoro alkyl-sulfonic-acid velar. With reference to the microstructure of the ion exchange membrane by this invention shown in drawing 3 as a mechanism which demonstrates such an effect, it explains below. The array of a metal-containing group exists several times over in a film matrix phase, and it is meeting by the hydrophobic bond between metal-containing (drawing 3 shows two rows among those as example) groups. On the other hand, ion exchange groups existed in a comparatively near distance by hydrophilic binding, and the ion exchange group has also arranged the ion exchange group by the

interaction from a metal-containing group further. For this reason, ionic conduction happens at larger velocity. Moreover, the upright cross linking agent which has the cyclic structure in which three bridge formation groups exist is used. Since this type of cross linking agent has the effect of holding between polymer principal chains in fixed distance, it has the effect of reducing the effect ionic conduction is barred by whose molecular motion and entanglement of a principal chain (drawing 4). These effects enable it to show larger ion conductivity than perfluoro sulfonic-acid velar [conventional]. Moreover, since the metal-containing group which has hydrophobicity has the effect which eliminates the methanol which permeates into velar when used as ionic conduction velar of a direct type methanol fuel cell, it also becomes possible to increase the efficiency of a fuel cell of it.

[0030] The Polymer Division principal chain which the above-mentioned monomer forms uses as a raw material the ion exchange resin over which the bridge was constructed by the upright TORIBI nil monomer, and ion exchange membrane is manufactured for this resin solution by the method to a base material top which casts and forms membranes (cast). Since the cast method does not have to carry out heat melting of the ion exchange resin, while the polymer structure by the heat history can avoid the danger of receiving oxidative degradation, an impurity is thoroughly removable by filtering a polymer solution. Moreover, the method of fusing resin and pulling out from a T-slot die also at the point which can make membranous thickness and macrostructure homogeneity, is excelled.

[0031] The mixture solution of the cross linking agent is specifically first carried out for above-mentioned monomer I-IV to a solvent with a polymerization initiator. After heating a reaction solution system, carrying out predetermined time churning to polymerization starting temperature and promoting a polymerization, a resultant is acquired for ion exchange resin as a high molecular compound filtration, boiling, dialysis, or by carrying out degassing.

[0032] as for the mixed molar ratio of each monomer at the time of copolymerizing, Monomer I receives 0.4-12 -- Monomer II -- 0.2-10 -- it is 0.3-8 preferably. The ** to which the molar ratio of Monomer I is 0.5-10 preferably, and growth of an ion-exchange polymer principal chain will not take place if it becomes smaller than 0.4, It does not result in molecular weight required for velar formation, and if it becomes larger than 12, the precipitate in which Monomer I polymerized will arise, and the ion-exchange polymer made into the object does not generate. Since binding with a canal field and a hydrophilic field becomes impossible when the molar ratio of Monomer II becomes smaller than 0.2, velar hardness falls, if a molar ratio becomes larger than 10 on the other hand, humid gel will arise in the system of reaction, and normal churning will no longer be performed.

[0033] Monomer III A mixed molar ratio is 0.3-13 to the molar ratio of the above-mentioned monomer I, and is 0.6-10 suitably. Monomer III Since the array of an ion exchange group becomes difficult when a molar ratio is smaller than 0.3, velar ionic conductivity falls, when larger than 13 and it is processed into velar on the other hand, velar is cracked, and velar formation cannot be performed.

[0034] The mixed molar ratio of Monomer IV is 0.01-8.5 to the molar ratio of the above-mentioned monomer I, and is 0.3-6 suitably. The copolymerization reaction in the content of monomer composition set up since the precipitate in which good ion conductivity was

not shown since the density of the ion exchange group became small when this molar ratio was smaller than 0.01, and only Monomer IV polymerized from the polymerization reaction system when larger than 8.5 arose will not occur.

[0035] The mixing ratio of a cross linking agent is a molar ratio range to 0.001-4.0 to the molar ratio of the above-mentioned monomer I, and the range of it is 0.008-3.5 preferably. Since the polymer in which cross linking agents polymerized deposits spongily when crosslinking reaction does not occur and it becomes larger than 4.0, since the number of times to which a cross linking agent collides with a polymer principal chain at the time of a polymerization reaction decreases when smaller than 0.001, the ion-exchange polymer solution made into the object is not obtained. as mentioned above, these mixing -- if out of range, the hardness of the ion exchange membrane obtained by film production falls rather than hardness perfluoro alkyl-sulfonic-acid velar [conventional].

[0036] Moreover, Monomer I is 10mg/ml - 12g/ml, and the monomer concentration at the time of carrying out a copolymerization reaction is 40-9000mg/ml preferably. Since a monomer is not introduced into an ion-exchange polymer principal chain for Monomer I at all when smaller 10mg /than ml, and the system of reaction separates into a canal phase and a hydrophilic phase when larger 12g /than ml, a copolymerization reaction does not arise. In the above, mg/ml is the value which ^{**}(ed) by the whole partially aromatic solvent product (ml) which consists of water which uses the preparation weight (mg) of each monomer then, and an organic solvent (the volume of a monomer is not contained but shows the volume of only a solvent).

[0037] Moreover, the preparation concentration of Monomer II is 1mg/ml - 5g/ml, and is 80-4500mg/ml suitably. At this time, by concentration smaller 1mg /than ml, since the growth reaction velocity of polymer falls, suitable polymerization degree for within a time [which is made into the object] cannot be obtained. Moreover, since homogeneity dispersion of a hydrophobic reactional initiator is checked when larger 5g /than ml, the molecular weight distribution of the polymer to generate will become broad, and the polymer of a low-molecular field will bar cast film formation more.

[0038] Monomer III From 6mg/ml, concentration is 8g/ml and is 12-7000mg/ml preferably. Since unimolecular copolymerizes at random when smaller 6mg /than ml, if an orientation phase is not formed but it becomes larger 2g /than ml, a hydrophilic monomer will be deposited out of a reaction solution.

[0039] From 20mg/ml, the concentration of Monomer IV is 10g/ml, and is 70-5000mg/ml preferably. When smaller 20mg /than ml, since chain-transfer-reaction velocity falls, polymerization time becomes very long, and when larger 5000mg /than ml, on the other hand, coagulation sedimentation is produced by the canal-canal interaction of a hydrophobic monomer.

[0040] The preparation concentration of a cross linking agent is 0.05mg/ml - 2g/ml, and is 0.08-1600mg/ml preferably. When smaller 0.05mg /than ml, the radical which crosslinking reaction is not promoted, and is generated when larger 2g /than ml will be vanished.

[0041] As a polymerization initiator used when carrying out copolymerization of above-mentioned monomer I-IV, the mixed system initiator of a hydrophobic initiator and a hydrophilic initiator can be used. Although azobisisobutyronitril, benzoyl peroxide, a benzophenone, peroxidation-t-butyl, etc. are mentioned as a hydrophobic initiator, for

example, it is not limited to these. Moreover, although ammonium-peroxydisulfate, potassium-peroxydisulfate, peroxydisulfuric-acid sodium, 2, and 2-azobis [2-(2-imidazoline 2-IRU) propane] dihydrochloride etc. is mentioned as a hydrophilic initiator, it is not limited to these.

[0042] The concentration of the above-mentioned hydrophobic polymerization initiator is 0.01 to 23 % of the weight to the full weight of the hydrophobic compound which consists of Monomers I and II and a cross linking agent, and is 0.05 to 19 % of the weight suitably. Since the radical like being made to start a polymerization is not generated when smaller than 0.01 % of the weight, a polymerization reaction does not begin but on the other hand when larger than 23 % of the weight Since the rate of polymerization is too large, in a short time, the amount of Polymer Division will be reached and the polymer structure to generate will assume a three-dimensional network disorderly. It becomes very difficult for this to use the cast method.

[0043] The concentration of the above-mentioned hydrophilic polymerization initiator is Monomer III. And it is 0.01 to 18 % of the weight to the full weight of the hydrophilic compound which consists of IV, and is 0.08 to 14 % of the weight preferably. When smaller than 0.01 % of the weight, a radical disappears by the oxygen which dissolved into the solvent, and if larger than 18 % of the weight, on the other hand, the molecular structure which is generated in a large quantity and which is hydrophilic polymer more radically will be destroyed.

[0044] The mixed solvent of water and an aprotic solvent is used as a solvent used for this copolymerization. As the mixing ratio, when the volume of water is made into one copy, an aprotic solvent is prepared so that it may become 0.1 copy - a 30-copy volume ratio. As a desirable mixing ratio of especially an aprotic solvent, they are 0.5 copy - 25 copies. Molecular weight does not reach a value required for velar formation, without a hydrophobic monomer's precipitating and a copolymerization reaction's not occurring, when the mixing ratio of an aprotic solvent is smaller than 0.1 copy, and introducing a hydrophobic monomer into a polymer principal chain only by a hydrophilic monomer gelling, when larger than 30.

[0045] Thus, the viscosity of the solution of the obtained ion exchange resin is adjusted to 2 centipoise to 60000 centipoise; and is 30 centipoises to 40000 centipoise suitably. Since a lot of air bubbles are generated when ion conductivity falls, and larger than 60000 centipoise and drying a solution, since a lot of solvents remain in resin when smaller than 2 centipoises, ion conductivity falls. A rotational viscometer, a concentric circle telescopic viscometer, a capillary viscosimeter, a falling ball viscometer, a parallel board compression mold plastometer, etc. can be used for adjustment.

[0046] Subsequently, ion exchange membrane can be obtained by casting the ion-exchange-resin solution of this viscosity into a base material, and drying. Although metals, glass or Ceramics Sub-Division, such as aluminum, steel, and nickel, plastics, rubber, etc. can be used as a base material which casts a solution, it is not limited to these. As a configuration of a base material, tabular, the shape of a disc, the shape of a film, the shape of a metallic foil, the letter of a pool, Although the shape of a corrugated plate, the shape of a pipe, etc. are mentioned, the target ion exchange membrane can be produced continuously by exercising rectilinear propagation, advancing side by side, a revolution, an amplitude, etc. under uniform velocity or acceleration, also where standing is limited and carried out to especially these.

[0047] The difference of the highest temperature and the minimum temperature in the solution temperature distribution on a base material must be less than 30 degrees C, and is less than 20 degrees C suitably. It is because it is different in the field where the rate of drying of the polymer solution was cast if a temperature-distribution difference exceeds 30 degrees C, so polymer pseudo-** into a portion with a large rate of drying and thickness serves as an ununiformity in discontinuous.

[0048] [perform / desiccation / by heating a cast base material using a ceramic heater or infrared-ray irradiation, for example] Or it can carry out by performing a cast film and a base material by decompressing atmosphere by heating or a non-heating state, or making a cast film and a base material pass through between heating rollers.

[0049]

[Working example] A following example and a following comparative example explain this invention.

As example 1 polymerization-reaction equipment, what equipped 200ml of 3 mouth separable flask with the overhead stirrer, the stirring rod with a churning wing, the condensator, and the nitrogen introduction pipe was used. In a reaction container, as a monomer I, dimethylethoxy.vinylsilane 2.27g (1.7×10^{-2} mol), Monomer II Carry out and Styrene 1.95g (1.87×10^{-2} mol), 0.0667g (2.68×10^{-4} mol) of triallyl cyanurate, Azobisisobutyronitril 0.06g, and the thing that dissolved benzoyl peroxide 0.10g in N and N-JICHIMERU formamide 8ml further were used as the canal monomer solution as a cross linking agent. Apart from this, it is Monomer III. Carry out and 1.1.26g (1.74×10^{-2} mol) of acrylic acids, Let what dissolved 2.77g (1.34×10^{-2} mol) of 2-acrylamide isobutane sulfonic acids, 4ml of water, and 0.066g of ammonium peroxydisulfates as a monomer IV be a water-soluble monomer solution. The interior of a reaction container is made into nitrogen-gas-atmosphere mind, and a hydrophilic monomer solution is dropped at **** with a tap funnel, agitating a canal monomer solution. When reaction temperature was raised from a room temperature to 80 degrees C and agitated for 4 hours, the polymer solution [yellow viscous] was obtained.

[0050] By adding N.N-dimethylformamide for the obtained polymer solution using a rotational viscometer, solution viscosity was adjusted to 100 centipoises. After carrying out degassing of this solution using a rotating evaporator, the glass filter G2 removed the impurity.

[0051] The thing of the planar structure by which the ceramic heater, the copper plate, and the aluminum board were laminated was used for the cast board. With the high thermal conductivity of heating of a ceramic heater and a copper plate, aluminum in-plane temperature was set as 120 degrees C **4 degrees C. After casting request area field HE of an aluminum flat surface, and a polymer solution, it obtained cast velar by volatilizing a solvent gradually, carrying out stoving. After putting the obtained cast velar gently for 12 hours all over an air-conditioned room with a relative humidity [80% of], and a temperature of 20 degrees C, it used the metal spatula, was made to exfoliate from an aluminum board, and it obtained ion exchange membrane.

[0052] In example 2 example 1, as a monomer I, [a vinyl triphenyl silane] It is Monomer III about p-methyl styrene as a monomer II. Except performed [the ethyl acrylate] respectively 2, 4, 6-thoria RIROKISHI-1, 3, and 5-triazine for the vinyl sulfonic acid to the cross linking agent like the example 1 as a monomer IV.

[0053] In example 3 example 1, to Monomer I, [a vinyl triethyl silane] It is Monomer III

about vinyl naphthalene as II to a monomer. Carry out and [a methyl methacrylate] It is TORIARIRU-1, 3, 5-triazine 2, 4, and 6 considering 2-acrylamide isobutane sulfonic acid as a cross linking agent as a monomer IV. -(1H, 3H, 5H)- It carried out like the example 1 except having used trione respectively.

[0054] In example 4 example 1, as a monomer I, [a vinyl tris (2-methoxyethoxy) silane] as Monomer II -- vinylpyridine -- monomer III ** -- it carried out and butanoic acid vinyl was performed like the example 1 except having used p-styrene sulfonic acid as a monomer IV, and having used respectively tris [2-(AKURIRO yloxy) ethyl] isocyanic acid as a cross linking agent.

[0055] The comparative example 1 trade name Nafion (perfluoro alkyl-sulfonic-acid velar) was used as ion exchange membrane.

[0056]

[Test Example(s)] The following examinations were presented with the performance of the ion exchange membrane obtained by the above-mentioned example 1-4 and the comparative example 1.

[0057] Velar ion conductivity was measured by the following method.

(1) Production a.1 of an ion-conductive measurement a. conductivity measuring cell Two Teflon boards (standing 3.5cmxwide 4.5cmx1.0cm in height) which have the reservoir (a 0.5cm by 1.0cmx depth of 1.0cm) penetrated in the center section as a production cell of a platinum electrode were used. As an electrode, platinum foil (thickness, 0.30mm) was cut into 0.5cm x 2.0cm, and it stuck so that 0.5cm [about] of a Teflon board reservoir and the 0.5cm side of platinum foil might be in agreement with accuracy with a double-sided tape. Masking tape is stuck on the position of 0.7cm from the edge by the side of the reservoir of an electrode, and an electrode surface product is 0.35cm². It was made to become.

[0058] a.2 In order to enlarge surface area of the plating platinum electrode of platinum black, platinum black was galvanized on the platinum-electrode surface with the following procedure. What dissolved 0.008g of lead acetate ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $3\text{H}_2\text{O}$) and 1g of chloroplatinic acid (H_2PtCl_6 and $6\text{H}_2\text{O}$) in 30ml of 1/40-N hydrochloric acids was used as the plating solution. It dips at a time one Teflon board with a platinum electrode produced by the above a.1 in this plating solution, and they are bath voltage 3.0V, 14mA of electric current, and current density 40 mA/cm². The direct-current-voltage electric current generator (ADVANTEST R1644) was set so that it might become. In order to galvanize two electrodes little by little by turns, operation of exchanging +- of an electrode was continued for 50 minutes by replacing the configuration switch of +- by the side of equipment for every minute [about]. Then, a plating solution and the chlorine to which it stuck were removed by distilled water's washing two electrodes; and making another new platinum plate - for a platinum black plate again at +, and applying the voltage for [3V] 10 minutes among a 10% dilute sulfuric acid. Finally distilled water often washed the electrode and it saved in distilled water.

[0059] b. [conductometry each ion exchange membrane by an alternating current anodizing process (Cole Cole plot)] After cutting into the size of 15mm x 12mm which covers the reservoir and platinum black electrode of the cell produced by above-mentioned a. and inserting between two Teflon boards, about 0.3ml of 0.03-N hydrochloric acids are put into the reservoir of velar both sides, and the hydrochloric acid

covered the whole velar one from velar both sides. A cell is fixed to a stand and it is a platinum black electrode A solar TRON impedance / gain-face analyzer SI 1260 It connected, and alternating current was sent through NAFUION velar, making the frequency of electric current small from the RF side to the low frequency side. The resistance at this time was plotted to the real number shaft and the imaginary number shaft (Cole Cole plot). Generally, after a graph draws a semicircle by the RF side in this case, by the low frequency side, it becomes the form of a straight line upward slanting to the right. The diameter of this semicircle expresses resistance of the sample. In this measurement, it is regeneration Nafion velar from an estimate and its value about the radius of this semicircle. - The electrical conductivity of H mold was calculated. Membrane resistance can be obtained by this measurement. The distance into which electric current flows in velar is 0.5cm on the structure of a cell. Therefore, velar electrical conductivity is called for by the following formula.

Ionic conductivity = inter-electrode distance / [velar cross-section x resistance] (W-1 and cm-1) = $0.5 \text{ (cm)} / [1.0 \text{ (cm)} \times (\text{thickness cm}) \times \text{membrane resistance (W)}]$

[0060] The ionic conductivity of the conventional perfluoro sulfonic-acid film and the ion exchange membrane by this invention was shown in drawing 5 . the ionic conductivity of the ion exchange membrane by this invention -- the double precision in the case of perfluoro sulfonic-acid velar -- it is shown that have brought a large result and the ion-conductive remarkable improvement was attained.

[0061] (2) In the polymer obtained in the related example 1 with the polymerization degree of the measurement (a) acrylic acid of dynamic relative intensity, it pulled when changing the polymerization degree of an acrylic acid, and the dynamic relative intensity in an examination was shown in drawing 6 . It pulls, an examination pulls a rectangle sample 10mm in width, and 150mm in length, and it is a testing machine. If tensile strength which ******(ed) stress when a sample fractures with the sample cross section is set to F_x when pulling and the distance between chucks of 100mm examines at 5mm/second in velocity dynamic -- relative intensity = F_1/F_2F_1 : -- tensile strength F_2 : of the sample produced by this example -- it was considered as the value conventionally defined with velar (perfluoro alkyl-sulfonic-acid velar: trade name Nafion) (comparative example) tensile strength. As a result, as shown in drawing 6 , when the polymerization degree of the acrylic acid exceeded 600, it became clear that dynamic relative intensity falls rapidly.

[0062] (b) Monomer III In the "preparation molar ratio" at the time of polymerizing the polymer obtained in the related example 1 with a molar ratio, the dynamic relative intensity when changing the molar ratio of a carboxylic-acid derivative system monomer is shown in drawing 7 . Dynamic relative intensity was measured like the method of the above (a).

[0063] (c) The result of having investigated the "preparation molar ratio" of the cross linking agent at the time of performing the copolymerization reaction of the polymer obtained in the related example 1 with the molar ratio of a cross linking agent and the dynamic relative intensity of the obtained ion exchange membrane is shown in drawing 8 . Dynamic relative intensity was measured like the method of the above (a). Although the "preparation molar ratio" of the cross linking agent was larger than the conventional hardness in the range to 0.001-4.0, since hardness fell more except this range, it turned out that this range is suitable.

[0064] (3) when preparing cast velar from the cast solution of ion exchange resin of measurement this invention of a velar formation marginal molecular weight relative value When the minimum weight average molecular weight which shows film organization potency is set to M1, weight average molecular weight of the copolymer obtained by the polymerization method in this invention is set to M2, and an $M2/M1$ = film formation marginal molecular weight relative value prescribes a film formation marginal molecular weight relative value.

[0065] (a) Use N.N-dimethylformamide as a solvent for the relation between the "preparation concentration" of a metal-containing monomer (monomer I), and a velar formation marginal molecular weight relative value with a gel par MYUESHON chromatography in the copolymerization reaction in the related example 1 with Monomer I. It asked by the sample concentration of 3mg/ml, 2ml of rates-of-flow a part for /and column temperature of 70 degrees C, and the polystyrene molecular weight converting method. The result is shown in drawing 9 . Although the "preparation concentration" of the metal-containing monomer had the film formation marginal molecular weight relative value larger than 1.0 and showed film organization potency in the 12000mg [10mg/ml to]/mg range, ion exchange membrane was not able to be prepared except this range.

[0066] (b) In the mixed solvent used for related copolymerization reaction time with Monomer II, when water was made into a part (capacity), the volume ratio of the aprotic solvent was changed, and the result of having investigated the film formation marginal molecular weight relative value was shown in drawing 10 about the molecular weight of the polymer to generate. It became clear that the molecular weight [the case of 0.1-30] to water which the volume ratio of an aprotic solvent can velar form is obtained.

[0067] (4) The perfluoro alkyl-sulfonic-acid velar [of an ionic conductivity relative value] (trade name: set to I-2 ionic conductivity of the ion exchange membrane obtained by I-1 and this invention in the ionic conductivity of Nafion (made by E. I. du Pont de Nemours & Co.), and $I-2 / I-1$ = ionic conductivity relative value prescribes.) of the measurement former The result of having investigated the polymer solution viscosity at the time of cast film preparation in an example 1 and a relation with an ionic conductivity relative value is shown in drawing 11 . The ion conductivity of the ion exchange membrane which the ionic conductivity relative value has become 1.0 or more within the limits of 2 centipoises to 60000 centipoise, and polymer solution viscosity prepared from the solution in these viscosity ranges showed the larger value than perfluoro alkyl-sulfonic-acid velar [conventional] .

[0068] (5) It divided into two phases, the dialysis phase 1 and the dialysis phase 2, by pinching the ion exchange membrane (180 microns in thickness) obtained by the measurement example 1-4 of methanol transmittance to a glass dialysis container. Each phase is opened and put in 3% of the weight of methanol aqueous solutions [a fixed quantity of] into the dialysis phase 1. The water of the same amount as this volume was put into the dialysis phase 2, and the bi-phase agitated the interior of a phase with the rotational speed of 100 revolutions per minute using the churning wing.

[0069] A fixed quantity of methanols which have permeated the phase 2 from the phase 1 were extracted 24 hours after the dialysis start, and a fixed quantity of the amounts of methanols were carried out with the gas chromatography. When the amount of methanols when measuring using perfluoro alkyl-sulfonic-acid velar (180 microns in thickness) was set to Mf and the amount of methanols when using velar [which was obtained by

Example n (n= 1-4)] was set to Mn, methanol transmittance was evaluated by using the value of Mn/Mf.

[0070] As a result, it became the velar methanol transmittance obtained in the example 1-4 is lower than the case of the conventional perfluoro sulfonic-acid velar (trade name: Nafion (made by E. I. du Pont de Nemours & Co.)), about 15%, and clear to have the methanol barrier nature excellent in the ion exchange membrane by this invention. (Drawing 12) .

[0071]

[Effect of the Invention] Unlike the conventional perfluoro sulfonic-acid film, the ion exchange membrane which has the polymer structure which constructed the bridge using the upright cross linking agent in the ion-exchange polymer principal chain which the monomer of four sorts of systems obtained by this invention copolymerized was able to make electric resistance loss small. Thereby, it makes it possible to reduce electrical energy loss in many fields, such as a polymer electrolyte fuel cell and an ionic conduction element of the Electrochemistry Sub-Division type sensor or a flat panel.

[0072] Since methanol barrier nature is large, the ion exchange membrane especially by this invention can also prevent decline in the power generation efficiency generated when a methanol permeates from the anode side and checks an oxygen reduction reaction by the cathode side, when it uses for a direct methanol fuel cell.

[0073] Moreover, since the conventional perfluoro alkyl-sulfonic-acid film is using the monomer of a fluorine system as the raw material, the price per unit area will soar, but since the ion exchange membrane by this invention uses the monomer of the hydrocarbon system, it can offer the ** film which is very cheaper conventionally than a film. Furthermore, since hydrogen fluoride is not generated in the case of incineration abolition, environment is also considered enough.